

Development of thermodynamically admissible molecular-based models for entangled polymers

Doctoral Thesis**Author(s):**

Fang, Jiannong

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004245302>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No 14264

**Development of Thermodynamically Admissible
Molecular-based Models for Entangled
Polymers**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Jiannong Fang
MSME Zhejiang University
born January 11th, 1969
citizen of P. R. China

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Hans Christian Öttinger, examiner
Prof. Dr. Jay D. Schieber, co-examiner
Dr. Martin Kröger, co-examiner

2001

Summary

The purpose of this thesis is to develop new thermodynamically admissible molecular-based models for entangled polymers, which should incorporate the important ingredients such as chain stretching, double reptation (DR), and convective constraint release (CCR), and avoid the independent alignment approximation (IAA). Under the guidance of the GENERIC formalism of nonequilibrium thermodynamics, two models, the “single-label” model and the “double-label” model, are proposed. In the single-label model, the effects of constraint releases (DR and CCR) are introduced through the stochastic force (noise term) in the time-evolution equation for the orientation of inner chain segments, while in the double-label model, they are incorporated through the diffusion coefficient of a new position label together with the random orientation boundary conditions.

Based on the stochastic interpretation of the resulting diffusion equations, corresponding efficient stochastic simulation algorithms are designed to simulate the rheological behavior of the two models in the nonlinear viscoelastic regime. In the linear viscoelastic regime, we derive analytical results for the relaxation modulus for the two models. The single-label model prediction is very similar to that of the double reptation idea, while the double-label model exactly recovers the double reptation result.

The two models are comprehensively investigated for transient and steady properties in single-step strain, double-step strain, shear, and extensional flows. Quantitative comparisons are made with experimental data of entangled polystyrene solution in shear flows. We find that both models are able to capture qualitatively, or quantitatively in some cases, almost all the nonlinear properties observed so far in shear-type flows for entangled polymers. Comparisons with two recently formulated molecular-based models in shear flows are also presented.

The double-label model for monodisperse entangled polymers is extended to include polydispersity by introducing a new structural variable, the species index of surrounding chains, and applying a random sampling procedure for it. Overall, the extended model is

not a superposition model in the sense that the diffusion equations for chains of different lengths are generally coupled, and the stress is no more a summation of contributions from independent species. In the linear viscoelastic regime, the extended model predicts the successful double-reptation mixing rule.

Notably, each model of ours is a thermodynamically consistent single-segment theory which has only few degrees of freedom. In the sense of considering the time and memory requirements for the computation, it is very suitable to utilize our models to simulate complex flows in computer modeling of polymer processing.

Zusammenfassung

Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht darin, neue und thermodynamisch verträgliche molekulare Modelle für verschlaufte Polymere zu entwickeln, die solche wichtigen Effekte wie Kettenstreckung, zweifache Reptation ('double reptation', DR), und 'Befreiung von Zwängen durch Konvektion' ('convective constraint release', CCR), berücksichtigt, und dabei auf die Nöhreung einer unabhängigen Ausrichtung von Kettensegmenten ('independent alignment', IAA) nicht angewiesen ist. Geföhrt durch den GENERIC-Formalismus der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik werden hier zwei Modelle, das 'single-label'-Modell und das 'double-label'-Modell vorgeschlagen. Während für das 'single-label'-Modell die Effekte DR und CCR durch stochastische Kräfte (Rauschterme) in die Zeitentwicklungs-Gleichung für die Orientierung der inneren Kettensegmente eingehen, werden sie beim 'double-label'-Modell durch einen Diffusionskoeffizienten einer neuen Positionmarke – zusammen mit zufällig orientierten Kettenenden – einbezogen.

Ausgehend von der stochastischen Interpretation der sich ergebenden Diffusionsgleichungen werden die korrespondierenden effizienten stochastischen Simulationsalgorithmen konstruiert, um schliesslich das rheologische Verhalten der beiden Modelle im nichtlinear viskoelastischen Bereich zu erhalten. Für den linear viskoelastischen Bereich werden hier für beide Modelle analytische Resultate für den Relaxationsmodul bereitgestellt. Während die Vorhersagen der zweifachen Reptationsidee (DR) durch das 'single-label'-Modell bereits gut beschrieben werden, werden sie durch das 'double-label'-Modell exakt reproduziert.

Für die beiden Modelle werden zeitabhängige und stationäre Eigenschaften umfassend ausgewertet. Dabei werden ein- und doppelstufige Beanspruchungen, Scher- und Dehnströmungen untersucht. Für verschlaufte Polystyren-Lösungen in Scherströmung werden quantitative Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen angestellt. Es wird gezeigt, dass beide Modelle zumindestens qualitativ, und teilweise quantitativ nahezu

alle bisher bekannten nichtlinearen Fließeigenschaften von verschlachten Polymeren in scherartigen Strömungen vorherzusagen vermögen. Alle Aussagen werden weiterhin mit Ergebnissen zweier kürzlich formulierter molekularer Modelle verglichen.

In einem weiteren Teil wird das ‘double-label’-Modell für monodisperse verschlachte Polymere auf polydisperse Systeme erweitert. Dazu wird eine neue strukturelle Variable, der ‘Sortenindex der umgebenden Kette’, eingeführt, und eine geeignete, stochastische Abtastprozedur auf sie angewandt. Insgesamt ist das erweiterte Modell kein Superpositions-Modell in dem Sinne, dass die Diffusionsgleichungen für Ketten verschiedener Länge aneinander gekoppelt sind, und der Spannungstensor nicht als reine Summe über Beiträge einzelner Sorten geschrieben werden kann. Im linear viskoelastischen Bereich sagt das erweiterte Modell die erfolgreiche ‘double-reptation’-Mischungsregel vorher.

Es ist beachtenswert, dass jedes unserer Modelle eine thermodynamisch konsistente Ein-Segment-Theorie darstellt, die mit wenigen Freiheitsgraden auskommt. In Angesicht der günstigen Zeit- und Speicheranforderungen, die für die numerische Auswertung nötig sind, bieten sich die Modelle an, um im Rahmen der numerischen Modellierung komplexer Strömungen für die Polymerverarbeitung genutzt zu werden.